

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-365806

(43)Date of publication of application : 17.12.1992

(51)Int.Cl.

B22F 9/28

(21)Application number : 03-165255

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 11.06.1991

(72)Inventor : ISHIKAWA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF GLOBULAR-NICKEL SUPERFINE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a globular-nickel superfine powder at a low cost by allowing nickel chloride vapor of specified concn. to chemically react with the hydrogen gas at a specified temp.

CONSTITUTION: A vaporization part 2, a reaction part 5 and a cooling part 9 are successively provided to a reactor 1. Nickel chloride as the raw material placed in a quartz boat 3 arranged in the vaporization part 2 is heated and vaporized, and the vapor is transported to the reaction part 5 by Ar gas 4. The vapor is heated therein to a specified temp., brought into contact with hydrogen 7 supplied from a central nozzle 6, mixed and subjected to a chemical reaction. In this case, the nickel chloride vapor concn. (partial pressure) in the reaction part 5 is controlled to 0.05-0.3, and the reaction is conducted at 1004-1453°C (1277-1726K). The fine nickel powder generated herein passed through the cooling part 9 along with the gas and then recovered. A globular-nickel superfine powder having about 0.1 to several μm average grain diameter and appropriate for the conductive paste filler, etc., is obtained in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(51) Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 2 F 9/28

Z 9157-4K

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号

特願平3-165255

(22) 出願日

平成3年(1991)6月11日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 石川 博之

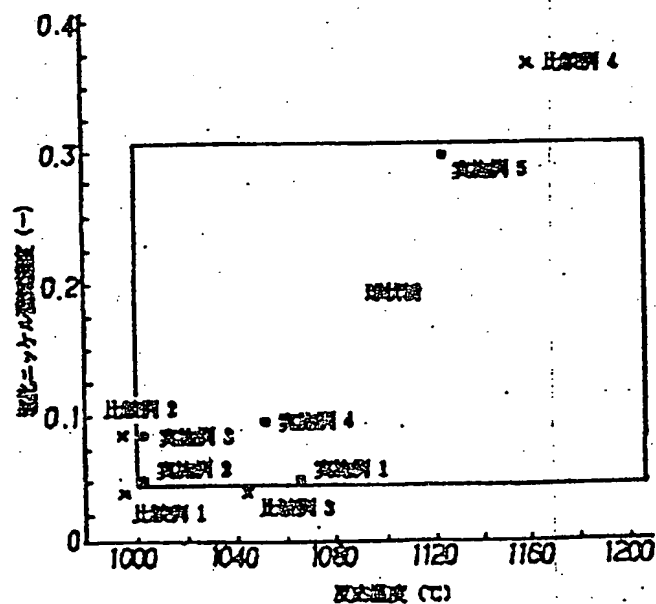
千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(54) 【発明の名称】 球状ニッケル超微粉の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 導電ペーストフィラー等に適した平均粒径0.1~数 μm の球状ニッケル超微粉の安価な製造方法の提案。

【構成】 蒸発部での塩化ニッケル蒸気濃度(分圧)を0.05~0.3とし、かつ1004~1453℃の温度で水素と化学反応させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ニッケル蒸気と水素との化学反応によりニッケル微粉を製造する方法において、塩化ニッケル蒸気濃度（分圧）を0.05～0.3とし、かつ1004℃（1277K）～1453℃（1726K）の温度で化学反応させることを特徴とする球状ニッケル超微粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子部品等に用いられる導電ペーストフィラー等に適した球状ニッケル超微粉の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 粒度分布が狭く、平均粒径が0.1～数 μ mの範囲にあり、粒子が球状の金属超微粉は、ペースト性状が良好でかつ電子回路の導体形成に用いたとき、導体部の微細パターン化あるいは薄層化が可能であることから、近年このような粉末が益々要望されている。

【0003】 例えば積層セラミックスコンデンサは、セラミックス誘電体と内部電極とを交互に層状に重ねて圧着しこれを焼成して一体化させて作られるが、この場合内部電極の材質として誘電体セラミックスが焼結する温度で溶融せず、かつ誘電体セラミックスを分解あるいは還元しない高い酸素分圧の雰囲気中で焼成しても酸化されないPt、Pdなど高価な貴金属を用いる必要があり、したがって製造されるコンデンサの大容量化及び低価格化の妨げになっていた。

【0004】 ところが近年、Ni等の卑金属を内部電極に用いるべく、低酸素分圧あるいは還元雰囲気中で焼成しても半導体化せず、コンデンサ用の誘電体としても十分な比抵抗と優れた誘電特性を有するセラミックスが開発された。しかし、また、一方では部品の小型・大容量化が進み内部電極の薄層化・低抵抗化の必要が生じてきた。

【0005】 ところで内部電極の厚みは用いるペースト中のフィラーの粒径に制限される。すなわち、粒径より薄くすることはできない。したがって、粒径の小さなフィラー粉末を使用すればよいが、平均粒径が1 μ mより小さな粉末でも、内部電極ペースト印刷時のフィラーの充填が十分でなく密度が低いため焼成後ポイドが多くなり、電気抵抗が高くなるという問題があり、また、焼成時にデラミネーションが発生することが多かった。

【0006】 しかし、従来このような厳しい条件に適合する球状のニッケル超微粉を、安価で大量に製造できなかった。従来のニッケル超微粉の製造方法としては、特公昭59-7765号公報に開示されている如く、金属ハロゲン化物蒸気ガス流と還元ガス流とに速度差を与えるとともに、ガス間の比重差を利用して界面不安定領域で生ずる核の成長により、金属の超微粉を製造する方法が知られている。

【0007】 しかしながら、この場合、ニッケル微粉は立方体状などの晶癖を有する粒子が生成され、ペースト

2
フィラーとした時に充填性の問題が生じていた。また他にニッケル微粉の製造法として、特公平2-49364号公報に開示されている如く、ニッケルイオンを含有する水溶液に水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を加え、還元析出させる方法が知られている。

【0008】 この場合、種々の還元剤が必要であり、操業条件が複雑化する。また、いわゆる還元析出法はバッチ式であり、製造の連続化が困難であった。その他、ニッケル、鉄微粉の製造方法としては、カルボニル法があるが、この方法で得られた粉末は粒度が大きく、導体部の微細パターン化あるいは薄層化の要望を満足できない。

【0009】 また最近特開昭62-63604号公報および特開昭62-188709号公報に示されている気相化学反応法が開発された。この方法は、金属ハロゲン化物を気化させ、これをそれ自身の蒸気圧によるかまたは不活性ガスをキャリアとして反応部に送り、反応部において金属ハロゲン化物蒸気と還元性ガス（水素等）を接触・混合させると、ただちに、ガス中に金属粉末が還元・析出し、その後ガスとともに出口から放出される。従って原料である金属ハロゲン化物を連続的に供給し、生成粉末は連続的に回収することができる。

【0010】 しかしながら、特開昭62-63604号公報における銅粉や、特開昭62-188709号公報における銀粉の場合と異なり、ニッケル粉の場合には立方体や八面体などの晶癖を有する粒子が生成し、ペーストフィラーとした時の充填性等に問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上述したような従来技術に鑑みて、本発明は、平均粒径が0.1～数 μ mの範囲にある球状のニッケル超微粉の安価な製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は、塩化ニッケル蒸気と水素との化学反応によりニッケル微粉を製造する方法において、蒸発部での塩化ニッケル蒸気濃度（分圧）を0.05～0.3とし、かつ1004℃（1277K）～1453℃（1726K）の温度で化学反応させることを特徴とする球状ニッケル超微粉の製造方法である。

【0013】

【作 用】 本発明は、気送化学反応法を利用したものである。この方法は、図1に示すような反応器1を用いて、蒸発部2の石英ポート3に原料の塩化ニッケルを入れた後蒸発させ、アルゴンガス4とともに反応部5へ輸送し、反応器中央ノズル6から供給される水素7と接触・混合させて反応を起こさせる。反応部の温度は石英管で保護された熱電対8によって測定する。そして、発生したニッケル微粉はガスと共に冷却部9を通過した後、円筒濾紙で回収される。

【0014】 気相化学反応法における粒子の成長は、次

のように考えられる〔粉体工学会誌Vol. 21, 759-767 (1984)〕。金属ハロゲン化物蒸気と還元ガスとが接触した瞬間に金属原子またはクラスターのモノマーが生成し、モノマーの衝突凝集によって超微粒子が生成される。さらに、衝突・合体によって粒子成長が起こる。

【0015】超微粒子は一般に球状であるが、ニッケルの場合は多面体であることが多い。特に粒子が比較的粗い領域になると表面エネルギーの割合も減少し、晶癖を有する粉になることが多くなる。特にニッケルでは粒径が $0.1\mu\text{m}$ 程度より大きくなると立方体、8面体の明瞭な晶癖粒子になりやすい。そこで、本発明者は、ニッケル微粉の反応生成を詳細に調べた結果、塩化ニッケル蒸気濃度（水素を除いた供給ガス中の分圧）を0.05以上とし、かつ反応・粉末生成温度を絶対温度においてニッケル融点（1726K）の0.74倍以上、すなわち1004℃（1277K）以上にすれば球状粉が得られることを見出し、本発明に至ったものである。

【0016】形状の温度依存性は、反応速度すなわち金属原子またはクラスターのモノマーの生成速度が温度に影響されることと関連あると推測される。言い換えれば、粒子の成長速度が形状に影響を及ぼしているものと考えられる。また温度が高いほど粒子の成長に異方性がなくなるため粒子は球状に成長し易くなると解釈される。形状の濃度依存性は、均一核生成速度が濃度に影響されることと関連あると考えられる。この場合も温度と同様に粒子の成長速度に依存していると理解される。

【0017】反応を例えば電気炉で加熱した反応管で起こさせる場合、この反応は発熱反応であるので、その電気炉設定温度は上記指定温度よりも低くても発熱反応で補える範囲であれば、球状化の目的を達成することができる。すなわち、気相化学反応法では、反応による金属のモノマーの形成、衝突・合体による粒子成長が起こる温度を制御することが重要である。

【0018】反応温度の上限はニッケルの融点1453℃（1726K）以下に限定される。これは融点以上では、生成粒子が液滴で存在するため、異常に巨大に成長した粒子が発生することがあり、粒度分布が広がり、また反応器の壁への付着が増大するからである。また蒸発部での塩化ニッケル蒸気濃度（分圧）の上限は、0.3に限定される。濃度が0.3超では、粒径が粗大化し、所望の粒径が得られない。また、粗大化すると晶癖が発生しやすくなる。

【0019】また塩化ニッケル蒸気濃度（分圧）の下限は、0.05に限定される。濃度が0.05未満では、粒成長が遅く、晶癖が発生しやすくなる。次に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0020】

【実施例】

実施例1

図1に示すような反応器1を用い、蒸発部2の石英ポー

ト3に原料の塩化ニッケルを10g入れ、2 l/分のアルゴンガス4中に濃度（分圧）が 5.0×10^{-2} になるよう蒸発させた。この原料混合ガスを1030℃（絶対温度でニッケル融点の0.755倍）に設定した反応部5へ輸送し、反応中央ノズル6から1 l/分の割合で供給される水素と接触・混合させ反応を起こさせた。反応部の温度を石英管で保護された熱電対8によって測定したところ1065℃（同0.775倍）まで上昇した。発生したニッケル粉はガスと共に冷却部9を通過した後、円筒濾紙で回収した。この生成粉の比表面積は $3.2\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ の球状粉であった。図2は本実施例により得られたニッケル粉の電子顕微鏡写真を示す。ニッケル粉の形状が完全に近い球状であることがわかる。

【0021】実施例2

実施例1において、反応温度を960℃（絶対温度でニッケル融点の0.714倍）とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によって測定したところ1004℃（同0.74倍）まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $3.7\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.18\mu\text{m}$ の球状粉であった。図3にその電子顕微鏡写真を示す。

【0022】実施例3

実施例1において、蒸発温度を960℃（絶対温度でニッケル融点の0.714倍）、濃度（分圧）を 8.0×10^{-2} とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によって測定したところ1006℃（同0.74倍）まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $3.0\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ の球状粉であった。

【0023】実施例4

実施例1において、蒸発温度を1000℃（絶対温度でニッケル融点の0.74倍）、濃度（分圧）を 8.5×10^{-2} とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によって測定したところ1053℃（同0.77倍）まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $2.9\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.23\mu\text{m}$ の球状粉であった。

【0024】実施例5

実施例1において、蒸発温度を1050℃（絶対温度でニッケル融点の0.767倍）、濃度（分圧）を 3.0×10^{-1} とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によって測定したところ1120℃（同0.81倍）まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $0.9\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の球状粉であった。

【0025】比較例1

実施例1において、反応温度を950℃（絶対温度でニッケル融点の0.71倍）、濃度（分圧） 4.5×10^{-2} とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によ

て測定したところ 995℃ (同0.73倍) まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $3.6\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の立方体、八面体等の晶癖を有する粉末であった。図4にその電子顕微鏡写真を示す。

【0026】比較例2

実施例1において、反応温度を 950℃ (絶対温度でニッケル融点の0.71倍)、濃度 (分圧) 8.0×10^{-2} とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によって測定したところ 998℃ (同0.78倍) まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $3.4\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の立方体、八面体等の晶癖を有する粉末であった。

【0027】比較例3

実施例1において、反応温度を1000℃ (絶対温度でニッケル融点の0.74倍)、濃度 (分圧) 4.5×10^{-2} とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によって測定したところ1042℃ (同0.76倍) まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $3.4\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の立方体、八面体等の晶癖を有する粉末であった。

【0028】比較例4

実施例1において、反応温度を1100℃ (絶対温度でニッケル融点の0.795倍)、濃度 (分圧) 3.6×10^{-2} とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。熱電対8によって測定したところ1160℃ (同0.83倍) まで上昇した。発生したニッケル粉の比表面積は $1.0\text{m}^2/\text{g}$ であり、電子顕微鏡観察によれば、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の立方体、八

面体等の晶癖を有する粉末であった。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、導電ペーストフィラーとして優れた性能を持ち、電子部品の導体部の微細パターン化、薄層化が可能な球状で粒径の揃った、平均粒径が $0.05 \sim 3\mu\text{m}$ の範囲のニッケル超微粉を安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に好適に用いることのできる反応器の概略図である。

【図2】実施例1に示す本発明方法により製造したニッケル超微粉の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図3】実施例2に示す本発明方法により製造したニッケル微粉の粒子の組織を示す顕微鏡写真である。

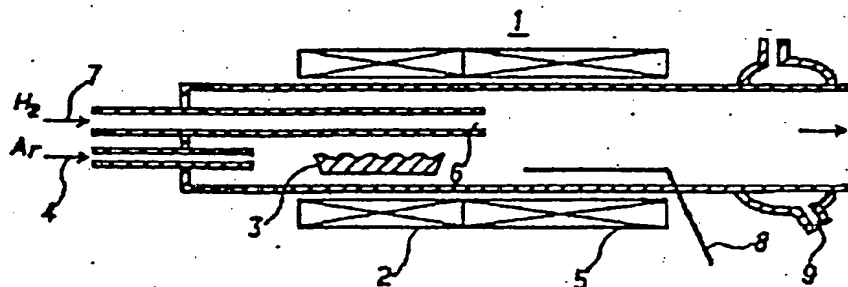
【図4】比較例1により製造したニッケル微粉の粒子の組織を示す顕微鏡写真である。

【図5】各実施例における塩化ニッケル蒸気濃度と反応濃度の関係を示すグラフである。

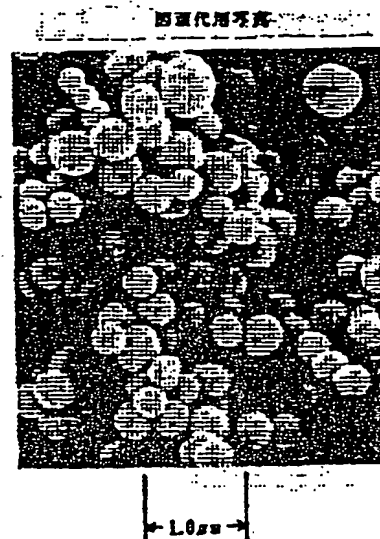
【符号の説明】

- | | |
|---|--------|
| 1 | 反応器 |
| 2 | 蒸発部 |
| 3 | 石英ポート |
| 4 | アルゴンガス |
| 5 | 反応部 |
| 6 | 中央ノズル |
| 7 | 水素ガス |
| 8 | 熱電対 |
| 9 | 冷却部 |

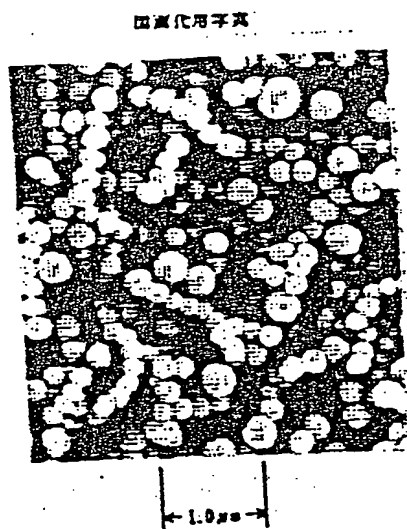
【図1】



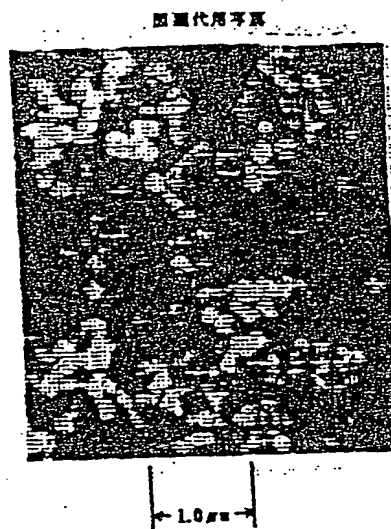
【図2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

